

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 286 564
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: 88500027.3

(51)

Int. Cl.⁴: C 01 F 5/06

(22)

Date de dépôt: 17.03.88

(30)

Priorité: 03.04.87 ES 8700970

(43)

Date de publication de la demande:
12.10.88 Bulletin 88/41

(84)

Etats contractants désignés:
AT DE FR GB GR IT NL

(71)

Demandeur: EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA,
AUXINI, S.A. (AUXINI)
Plaza del Marques de Salamanca No. 8
E-28006 Madrid (ES)

(72)

Inventeur: Fernandez Tormero, Federico
Virgen de Iciar 25 El Plantio
E-28023 Madrid (ES)

Velasco Velez, Jorge
Nunez de Balboa 119
E-28006 Madrid (ES)

(74)

Mandataire: Garcia Cabrerizo, Francisco
OFICINA GARCIA CABRERIZO Vitruvio 23
E-28006 Madrid (ES)

(54)

Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium.

(57)

Selon l'invention, le minerai granulé à la grosseur désirée est soumis à une décomposition thermique suivie d'une lixiviation avec une solution aqueuse de saccharose ou d'un autre produit quelconque qui en contienne, de façon à obtenir une solution de saccharate de calcium avec de l'oxyde de magnésium hydraté en suspension, lequel est séparé par filtrage ou par centrifugation, purifié par des lavages successifs et calciné ensuite, alors que la solution de saccharate de calcium est traitée avec un agent carbonatant afin de précipiter le calcium présent sous forme de carbonate, la solution de saccharose étant recyclée à la phase de lixiviation.

EP 0 286 564 A1

Description

Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium.

Le développement technologique de ces dernières années a exigé de l'industrie des réfractaires des produits chaque fois plus résistants du point de vue thermique, ce qui a eu pour conséquence l'utilisation de matières premières plus pures et avec des spécifications toujours plus sévères en ce qui concerne leur teneur en impuretés.

L'oxyde de magnésium constitue la base des réfractaires basiques, mais sa production à partir de la magnésite naturelle a été remplacée dernièrement par celle obtenue à partir de l'eau de mer, cette dernière représentant actuellement 85 % de la consommation.

Le procédé conventionnel d'obtention de l'oxyde de magnésium à partir de l'eau de mer ou de saumures consiste à le précipiter sous forme d'hydroxyde par addition d'un alcali, de préférence l'oxyde de calcium. Avant de réaliser cette opération, l'eau de mer doit être traitée afin d'éliminer les particules en suspension et les carbonates.

Or, ce procédé, qui devrait être simple, devient difficile à cause de précautions qu'il faut prendre pour obtenir un oxyde de magnésium d'une haute pureté. En premier lieu, le carbonate de calcium utilisé doit comporter la teneur la plus basse d'impuretés possible. En deuxième lieu, la calcination du carbonate de calcium utilisé doit être rigoureusement contrôlée afin d'éviter qu'il reste une proportion élevée de cette substance non décomposée si la température est basse ou bien de l'oxyde de calcium vitrifié si la température est élevée, ces deux substances restant alors retenues dans l'hydroxyde de magnésium et le rendant impur. Un autre facteur restrictif du processus - et qui exige des phases intermédiaires - est la présence de bore dans l'eau de mer qui est fortement retenu par l'hydroxyde de magnésium et dont le pourcentage ne doit pas dépasser 0,01 %.

Si la précipitation de l'hydroxyde de magnésium est réalisée à partir de saumures, aux difficultés signalées s'ajoute la nécessité d'éliminer au préalable les ions sulfate de la lessive pour éviter leur précipitation ensemble avec l'hydroxyde de magnésium.

Un autre alcali qu'on utilise parfois est la dolomite, laquelle, tout comme le carbonate de calcium, doit être préalablement calcinée dans des conditions similaires. Cependant, les problèmes indiqués ne disparaissent pas avec l'emploi de ce nouvel agent précipitant, ils ne font que s'atténuer.

L'invention objet du présent brevet élimine les difficultés précédemment décrites et permet d'obtenir, au moyen de traitements relativement simples, de l'oxyde de magnésium d'une pureté élevée à partir de minerais dolomitiques ou de tout autre minerai contenant du calcium et du magnésium, sans intervention de l'eau de mer ou de saumures.

Le procédé est, pour l'essentiel, le suivant : décomposition thermique du minerai contenant du

calcium et du magnésium granulé à la grosseur désirée, suivie d'une lixiviation avec une solution aqueuse de saccharose ou d'un autre produit qui en contienne, de façon à obtenir une solution de saccharate de calcium avec de l'oxyde de magnésium hydraté en suspension, lequel est séparé par filtrage ou centrifugation et purifié par des lavages successifs avec de l'eau contenant ou non un petit pourcentage de calcium et calciné ensuite pour le transformer en oxyde de magnésium. La solution de saccharate de calcium est traitée avec un agent carbonatant pour précipiter le calcium sous forme de carbonate, la solution régénérée de saccharose étant recyclée à la phase de lixiviation.

La phase de décomposition thermique peut être réalisée dans n'importe quel type de four du genre fours à lit statique ou fluidisé, fours rotatifs, etc, ces derniers, les rotatifs, étant les plus adéquats. La température de calcination peut osciller entre 600° C et 1400° C, de préférence entre 850 et 1000° C, et elle dépend du type de four utilisé. Le temps de séjour, qui dépend également du type de four et de la grosseur du grain du minerai, peut osciller dans une large mesure.

Le produit obtenu par la décomposition thermique du minerai de départ, constitué par un mélange d'oxydes de calcium et de magnésium, est soumis à une lixiviation avec une solution aqueuse de saccharose dont la concentration peut varier entre 30 g/l et 500 g/l de saccharose dissoute, de préférence entre 150 et 200 g/l. Le rapport molaire oxyde de calcium/saccharose est variable : il dépend du degré de pureté qu'on désire obtenir pour l'oxyde de magnésium. Cependant, pour obtenir de l'oxyde de magnésium d'une pureté élevée, le rapport doit être compris entre 0,7 et 1,5, les rapports les plus adéquats se situant entre 1:1 et 1:1,1. La température de l'opération peut varier considérablement, mais se situe de préférence entre 20 et 40° C. Le temps de contact augmente à mesure qu'augmente la grosseur du grain de minerai et peut varier entre une demi-heure pour les fractions les plus fines et 4 ou 5 heures pour les fractions les plus grosses.

La suspension obtenue par cette opération est soumise à une centrifugation ou à un filtrage ; on obtient d'une part une solution de saccharate de calcium qui sera traitée ensuite et d'autre part de l'oxyde de magnésium hydraté qui est purifié de la solution à l'aide de lavages successifs avec de l'eau contenant ou non une petite concentration de calcium et est calciné enfin pour le transformer en oxyde de magnésium dans les conditions habituelles pour obtenir de la magnésite caustique ou sinter.

Afin de rentabiliser le processus, la solution de saccharate de calcium est régénérée par carbonatation en vue d'éliminer le calcium présent. Comme agent carbonatant, on peut utiliser, parmi d'autres, l'anhydride carbonique, les carbonates ou bicarbonates solubles (sodique, potassique, etc) ou les gaz de la décomposition thermique. Le pH final de la solution doit être compris entre 5 et 8,5, de

préférence entre 6,5 et 7. La température de travail peut varier dans une large mesure et de préférence entre 20 et 40°C, alors que la pression peut osciller entre la valeur de la pression atmosphérique et 5 kg/cm². La solution obtenue, une fois éliminée par filtrage ou par centrifugation le carbonate de calcium formé, contient de la saccharose apte à être recyclée et utilisée à nouveau dans la phase de lixiviation après en avoir contrôlé la concentration.

Il est donné ci-après un exemple explicatif, et non limitatif, qui illustre le procédé objet de la présente invention. On part d'une dolomite broyée au-dessous de 0,25 mm, dont la composition est la suivante :

Co ₃ Ca	53,37 %
CO ₃ Mg	44,97 %
CaO	1,25 %
MgO	0,30 %
SiO ₂	0,05 %
K ₂ O	0,01 %
Fe ₂ O ₃	0,02 %
Al ₂ O ₃	0,04 %

La dolomite est soumise à un traitement thermique dans un four rotatif à une température de 850°C pendant 1 heure et on obtient un produit calciné dont la composition est la suivante :

CaO	58,69 %
MgO	41,08 %
SiO ₂	0,09 %
K ₂ O	0,02 %
Fe ₂ O ₃	0,03 %
Al ₂ O ₃	0,07 %

On prend 1 kg de ce produit et on le traite avec une dissolution 0,5 molaire de saccharose dans de l'eau (3579 g de saccharose dissous dans 121 litres d'eau), ce qui suppose un rapport molaire oxyde de calcium/saccharose de 1:1,1. On agite pendant 1 heure à la température ambiante et on centrifuge. Le solide obtenu, de l'oxyde de magnésium hydraté, est lavé convenablement et, une fois sec, calciné, ce qui permet d'obtenir 414,8 g d'oxyde de magnésium, dont la composition est la suivante :

MgO	99,03 %
CaO	0,10 %
SiO ₂	0,22 %
K ₂ O	0,05 %
Fe ₂ O ₃	0,07 %
Al ₂ O ₃	0,17 %

La dissolution provenant de la lixiviation est traitée à la température ambiante avec de l'anhydride carbonique en quantité suffisante pour que le pH de la dissolution soit de 6,70, de sorte que, après filtrage, on obtient une solution de saccharose avec un taux de calcium de 0,1 g/l.

Revendications

1.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, caractérisé par le fait que le minerai granulé à la grosseur désirée est soumis à une décomposi-

tion thermique suivie d'une lixiviation avec une solution aqueuse de saccharose ou autre produit en contenant, de façon à obtenir une solution de saccharate de calcium avec de l'oxyde de magnésium hydraté en suspension, lequel est séparé par filtrage ou par centrifugation et purifié par des lavages successifs et calciné ensuite, alors que la solution de saccharate de calcium est traitée avec un agent carbonatant afin de précipiter le calcium présent sous forme de carbonate, la solution de saccharose étant recyclée à la phase de lixiviation.

2.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la décomposition thermique du minerai peut s'effectuer dans n'importe quel type de four et à des températures comprises entre 600 et 1400°C, de préférence entre 850 et 1000°C, selon le type de four utilisé.

3.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration de saccharose dans la solution lixivante doit être comprise entre 30 g/l et 500 g/l et de préférence entre 150 et 200 g/l.

4.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que le rapport molaire oxyde de calcium/saccharose peut varier entre 0,7 et 1,5 et de préférence entre 1:1 et 1:1,1.

5.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1, 3 et 4, caractérisé par le fait que la température de lixiviation peut varier dans une large mesure, de préférence entre 20 et 40°C.

6.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1, 3, 4 et 5, caractérisé par le fait que le temps de contact dépend de la grosseur de grain du minerai et varie entre une demi-heure pour les fractions les plus fines et 4 ou 5 heures pour les fractions les plus grosses.

7.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'oxyde de magnésium contenu dans la suspension obtenue, une fois séparé est lavé de façon adéquate avec de l'eau contenant des petites quantités de calcium dissous et une fois sec est calciné dans les conditions habituelles pour obtenir de la magnésite caustique ou sinter.

8.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon

les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la solution de saccharate de calcium provenant de la phase de lixiviation est soumise, une fois libérée de l'oxyde de magnésium, à un traitement par carbonatation pour éliminer, sous forme de carbonate, le calcium qu'elle contient et obtenir une solution de saccharose apte à être recyclée dans le processus de production.

5

9.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'agent carbonatant peut être de l'anhydride carbonique, des gaz inertes et/ou de l'air enrichi avec de l'anhydride carbonique, des carbonates ou bicarbonates solubles (sodique, potassique, etc) et des gaz provenant de la décomposition thermique.

10

15

10.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1, 8 et 9, caractérisé par le fait que la carbonatation peut être effectuée à n'importe quelle pression des gaz de carbonatation, mais de préférence entre la valeur de la pression atmosphérique et 5 kg/cm².

20

25

11.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1, 8, 9 et 10, caractérisé par le fait que la carbonatation doit être effectuée jusqu'à obtenir un pH dans la solution entre 5 et 8,5, de préférence entre 6,5 et 7.

30

12.- Procédé d'obtention d'oxyde de magnésium d'une haute pureté à partir de minerais contenant du calcium et du magnésium, selon les revendications 1, 8, 9, 10 et 11, caractérisé par le fait que la phase de carbonatation est effectuée dans une large plage de températures et de préférence entre 20 et 40° C.

35

40

45

50

55

60

65

4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 50 0027

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-3 340 003 (JUDD) * En entier * ---	1-12	C 01 F 5/06
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 8, 25 février 1985, page 126, abrégé no. 64320m, Columbus, Ohio, US; D. TREDAFELOV et al: "Preparation of high-purity magnesium oxide from natural dolomite", & IZV. KHIM. 1984, 17(2), 157-62 * En entier * ---	1-7	
X	BE-A- 503 408 (PAQUAY) * En entier * ---	1	
X	DE-C- 657 193 (PAULING) * En entier * ---	1	
A	DE-C- 14 936 (SCHEIBLER) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Lieu de la recherche LA HAYE			C 01 F
Date d'achèvement de la recherche 15-07-1988			
Examineur ZALM W.E.			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503.03.82 (P0402)

THIS PAGE BLANK (USPTO)